2. Bemerkungen über den schwefelhältigen Körper des Harns.

Von Dr. **Wilhelm Loebisch.**

Von Sertoli[1] rührt die Beobachtung her, dass der Harn von Menschen, Pferden und Hunden mit Zink und Salzsäure behandelt, Schwefelwasserstoffgas entwickelt das durch die Schwärzung eines mit Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifens nachgewiesen werden kann. Aus dieser Reaction, welche auch nach meiner Erfahrung in 50 CC. Harn von Menschen und Pferden schon einige Stunden nach der Behandlung mit Zink und Salzsäure deutlich hervortritt, geht zunächst hervor, dass sich im Harne ein Körper befindet, in welchem der Schwefel nicht als Sulfat vorhanden ist. Die Darstellung dieses schwefelhältigen Körpers gelang Sertoli bisher noch nicht, er fand, dass derselbe in Alkohol, Äther und Ammoniak löslich ist, und dass die denselben enthaltenden Lösungen weder durch Eisenchlorid noch durch Nitroprussidnatrium gefärbt wurden; auch meine Bemühungen den schwefelhältigen Körper zu isoliren, deren Mittheilung weiter unten folgt, führten noch nicht zu dem gewünschten Endresultate.

Man nimmt gegenwärtig an, dass die im Harn an Alkalien gebunden vorkommende Schwefelsäure zum Theil von den mit den Nahrungsmitteln eingeführten Sulfaten herrührt, zum Theil aber ein Oxydationsproduct der Albuminate ist. Der obengenannte schwefelhältige Körper fand sich aber in jedem Harne von gesunden Menschen vor, welcher darauf untersucht wurde und er darf daher als normaler Bestandtheil des menschlichen Harnes aufgefasst werden, dessen quantitative Beziehungen zu der im Harne als Sulfat ausgeschiedenen Schwefelsäure in soferne von Interesse sind, als man vielleicht annehmen darf, dass zwischen beiden ein antagonistisches Verhältniss stattfindet in der

[1] Sull' esistenza di uno speciale corpo solforato nell' orina. Gaz. med. ital. lomb. 1869. Virchow Jahresbericht über die Leistungen der physiol. Chemie im J. 1869.

Weise, dass in den Fällen, wo die Oxydation der im Organismus eingeführten schwefelhältigen Verbindungen gehindert ist, der schwefelhältige Körper im Harne in um so grösserer Menge auftreten müsste.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure, welche einer Oxydation des in dem schwefelhältigen Körper vorkommenden Schwefels entspricht, wurde in folgender Weise ausgeführt. In grösseren Mengen vom Harne gesunder Individuen wurde die Harnsäure mittelst Salzsäure ausgefällt. Die von der Harnsäure abfiltrirte Harnmenge wurde in zwei gleiche gemessene Portionen *a* und *b* getheilt. In dem mit *a* bezeichneten Harne wurde die als Sulfat enthaltene Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt und als schwefelsaurer Baryt gewogen. Die mit *b* bezeichnete Portion wurde mit Kaliumchlorat so lange erhitzt, bis sich Chlordämpfe entwickelten. Die in dem zu gleicher Zeit entfärbten Harne[1] nun vorhandene Schwefelsäure wurde jetzt ebenfalls mit Bariumchlorid gefällt, als schwefelsaurer Baryt gewogen. Aus der Differenz der in den beiden Harnmengen *a* und *b* enthaltenen Schwefelsäure ergibt sich nun die Menge des im Harne nicht als Sulfat vorhandenen Schwefels.

Bei drei Versuchen aus dem Harne gesunder Individuen ergaben sich folgende Zahlen:

Versuch I	*a*	in 100 CC. Harn	0·143	Gr. SO_3
	b		0·154	„ „
		somit als Differenz	0·011	Gr. SO_3
Versuch II	*a*	in 100 CC. Harn	0·129	Gr. SO_3
	b		0·141	„ „
		somit als Differenz	0·012	Gr. SO_3
Versuch III	*a*	in 100 CC. Harn	0·113	Gr. SO_3
	b	„	0·122	„ „
		somit als Differenz	0·009	Gr. SO_3

Nehmen wir aus diesen drei Beobachtungen das arithmetische Mittel der Differenzen, so ergibt sich für 100 CC. Harn gesunder

---

[1] Mit reiner Thierkohle vollständig entfärbter Harn gab mir die oben angegebene Reaction auf H_2S ebenfalls.

Individuen 0·0104 Gramm SO_3. Bei der Annahme, dass in 24 Stunden 1500 CC. Harn entleert werden, entspräche dies 0·156 Gramm SO_3 als Oxydationsproduct des in der schwefelhältigen Verbindung enthaltenen Schwefels für 24 Stunden.

Zur Controle wurde in zwei Fällen die vom Niederschlage in *a* abfiltrirte Flüssigkeit, in welcher der Überschuss des zur Fällung benützten Bariumchlorids enthalten war, mit Kaliumchlorat behandelt. Es entstand in Folge der Oxydation schwefelsaurer Baryt, dessen Beschaffenheit durch Zerlegung desselben mittelst Kaliumcarbonat auf analytischem Wege bestätigt wurde.

Die Oxydation des Schwefels ist auch mittelst Einleiten von Chlorgas in den Harn ausführbar. In je 250 CC. Harn eines Reconvalescenten der chirurgischen Klinik wurde in der einen Probe *a* die als Sulfat vorhandene Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt, in die andere Probe *b* wurde Chlorgas eingeleitet, der Harn einige Zeit lang stehen gelassen, das überschüssige Chlorgas durch Erwärmen entfernt und dann mit Bariumchlorid gefällt. Der Versuch ergab:

a in 100 CC. Harn	0·168 Gr. SO_3
b	0·171 „ „
somit als Differenz	0·003 Gr. SO_3

S e r t o l i fand, dass wenn er den Niederschlag, welchen essigsaures Blei im Harne hervorbringt mit Ammoniak extrahirte, diesen Auszug zur Trockene verdunsten liess und ihn dann mit Alkohol behandelte, der schwefelhältige Körper in Alkohol und theilweise auch in Äther überging. Ich überzeugte mich, dass der schwefelhältige Körper schon im alkoholischen Extracte des eingedickten Harnes reichlich vorhanden ist, und dass derselbe aus dem Harne weder durch Bleizucker noch durch Bleiessig v o l l s t ä n d i g gefällt wird.

Verdampft man eine grössere Menge von Menschenharn bis zur Syrupconsistenz, filtrirt, fällt dann mit Bleizucker und behandelt die von dem Bleizuckerniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit nachdem das Blei durch kohlensaures Natron ausgefällt wurde und man sie schwach angesäuert hat, mit Quecksilberchlorid, so entsteht hiebei nach der Beobachtung von Professor R. M a l y ein Niederschlag einer Quecksilber hältigen Kreatininverbindung,

welche mit Schwefelwasserstoff zerlegt salzsaures Kreatinin gibt, während in der Mutterlauge davon der schwefelhältige Körper sich ziemlich reichlich findet.

Aus einer Reihe von Versuchen, welche ich mit dem wässerigen Auszuge von thierischen Geweben in der Weise ausführte, dass ich 50 CC. des Extractes in einem Bechergläschen mit Zink und Salzsäure versetzte, dasselbe mit einem Uhrglase bedeckte, an dessen unterer Fläche ein mit Bleizuckerlösung getränktes Stückchen Filtrirpapier adhärirte, zeigten eine deutliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff die wässerigen Extracte der Lunge und Leber vom Rinde. Damit bei dieser Reaction die Mitwirkung der Albuminate ausgeschlossen werde, wurden die Extracte mit Essigsäure angesäuert und mit einer Lösung von Natriumsulfat versetzt erhitzt, und von den abgeschiedenen Albuminaten abfiltrirt.

Hühnereiweiss direct mit Zink und Salzsäure behandelt, gibt die obige Reaction auf Schwefelwasserstoff nicht. Behandelt man dasselbe aber mit Äther und löst das ausgefällte Eieralbumin mit Salzsäure, so gibt die so entstandene Lösung mit Zink versetzt die Schwärzung des mit Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifens schon nach einigen Minuten.